



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : **Mail Stop: Missing Parts**  
Hiroyuki KANDA et al. : Docket No. 2004\_0586A  
Serial No. 10/824,344 : **Confirmation No. 6329**  
Filed April 15, 2004 :  
PLATING METHOD

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-111327, filed April 16, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Hiroyuki KANDA et al.

By Michael S. Huppert

Michael S. Huppert  
Registration No. 40,268  
Attorney for Applicants

MSH/kjf  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
August 20, 2004

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975.

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10,824,344

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2003年 4月16日

BEST AVAILABLE COPY

出願番号  
Application Number:  
[ST. 10/C]:

特願2003-111327

[JP2003-111327]

願人  
Applicant(s):

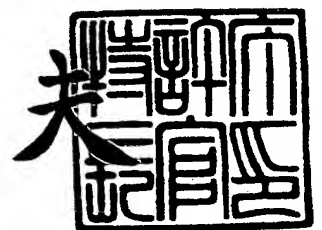
株式会社荏原製作所

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年 5月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0310011

【提出日】 平成15年 4月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 半導体基板のめっき方法

【請求項の数】 26

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所  
                                内

    【氏名】 神田 裕之

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所  
                                内

    【氏名】 長井 瑞樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所  
                                内

    【氏名】 山本 暁

【特許出願人】

    【識別番号】 000000239

    【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

    【識別番号】 100086324

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小野 信夫

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007375

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0206845

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体基板のめっき方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 相対的に幅の細い凹構造と、相対的に幅の広い凹構造を有する半導体基板において、まず、第一のめっき条件により前記相対的に幅の細い凹構造が金属により充填されるようめっきを行い、次いで第二めっき条件で前記相対的に広い凹構造が金属で充填されるようめっきを行うことを特徴とする半導体基板のめっき方法。

【請求項 2】 半導体基板の前記相対的に幅の細い凹構造および相対的に幅の広い凹構造の双方の内部が、シード層により完全に被覆されているものである請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 3】 第一のめっき条件が、相対的にボトムアップ性の高いめっき条件であり、第二のめっき条件が相対的にレベリング性の高いめっき条件である請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 4】 半導体基板の相対的に幅の細い凹構造が、幅  $0.2 \mu\text{m}$  未満のものであり、相対的に幅の広い凹構造が、幅  $0.2 \mu\text{m}$  以上のものである請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 5】 半導体基板の相対的に幅の細い凹構造が複数存在する請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 6】 半導体基板の相対的に幅の広い凹構造が複数存在する請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 7】 第一のめっき条件と第二のめっき条件の相違が、めっき時の電流密度の相違である請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 8】 第二のめっきにおける陰極電流密度が、第一のめっきにおける電流密度より大きい請求項第 7 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 9】 第一のめっき条件における陰極電流密度が、 $0.1 \sim 1.5 \text{ A} / \text{dm}^2$  であり、第二のめっき条件における陰極電流密度が  $2 \sim 7 \text{ A} / \text{dm}^2$  である請求項第 7 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 10】 第一のめっき条件における電流密度から、第二のめっき条

件における電流密度へ、電流密度を漸増させる請求項第 8 項記載の半導体基板へのめっき方法。

【請求項 11】 第二のめっき条件によるめっき速度が、第一のめっき条件によるめっき速度より大きい請求項第 7 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 12】 めっき液として硫酸銅めっき液を用い、アクセラレーター成分の割合が多い添加剤を用いる請求項第 7 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 13】 アクセラレーター成分が硫黄系有機化合物である請求項第 8 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 14】 第一のめっき条件により相対的に幅の細い凹構造が金属により充填されるようめっきを行なった後、短時間の逆電解を行い、その後第二めっき条件で相対的に幅の広い凹構造が金属で充填されるようめっきを行う請求項第 11 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 15】 第一のめっき条件と第二のめっき条件の相違が、めっき時に用いるめっき液の添加剤の相違である請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 16】 第一のめっき液に使用する添加剤が相対的にボトムアップ性の高いものであり、第二のめっき液に使用する添加剤が相対的にレベリング性の高いものである請求項第 15 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 17】 第一および第二のめっき液は、共に硫酸銅めっき液であり、第一のめっき液に比べ、第二のめっき液はアクセラレーター成分が少なく、レベラー成分が多いものである請求項第 15 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 18】 第一のめっき条件と第二のめっき条件の相違が、めっき時に用いるめっき液組成の相違である請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 19】 第一および第二のめっき液は、共に硫酸銅めっき液であり、第一のめっき液に比べ、第二のめっき液は銅濃度および硫酸濃度が低いものである請求項第 18 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 20】 第一のめっき条件と第二のめっき条件の相違が、めっき液のめっき時の相対速度の相違である請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 2 1】 第一のめっき液に使用する添加剤が相対的にボトムアップ性の高いものであり、第二のめっき液に使用する添加剤が相対的にレベリング性の高いものであり、且つ、第二のめっきにおける陰極電流密度が第一のめっきにおける電流密度より大きいことを特徴とする請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 2 2】 第一及び第二のめっき液は共に硫酸銅めっき液であり、第一のめっき液に比べ第二のめっき液は銅濃度及び硫酸濃度が低いものであり、且つ、第二のめっきにおける陰極電流密度が第一のめっきにおける電流密度より大きいことを特徴とする請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

【請求項 2 3】 請求項 1 において、第一のめっき条件によるめっきを行う前に、半導体基板がめっき液と接触する前から該半導体基板と該めっき液に接触したアノード電極との間に電圧を印加し、電圧を印加した状態を維持して該半導体基板と該めっき液とを接触させることを特徴とする半導体基板のめっき方法。

【請求項 2 4】 請求項 2 3 において、該半導体基板と該めっき液とを接触させる間に印加する電圧は、電圧を所定の値に制御する電圧制御によるものであり、それに次ぐ第一のめっき条件のめっきは電流を所定の値に制御する電流制御であることを特徴とする、半導体基板のめっき方法。

【請求項 2 5】 請求項 2 3 において、該半導体基板と該めっき液とを接触させる間に印加する電圧は、電圧を所定の値に制御する電圧制御によるものであり、それに次ぐ第一のめっき条件のめっきが電圧を所定の値に制御する電圧制御であることを特徴とする、半導体基板のめっき方法。

【請求項 2 6】 含浸めっき法により行うものである請求項第 1 項記載の半導体基板のめっき方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板上に設けられた微細な凹部構造に金属を充填して配線回路を形成するためのめっき方法に関し、更に詳細には、幅の細い凹構造と幅がこ

れより広い凹構造が混在している基板であっても、ボイドを発生させることなく、高い密着性でめっきを行うことができる半導体基板のめっき方法に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

近年、半導体装置に用いる配線材料として銅が広く使用されるようになってきている。この銅を用いた配線方法としては、半導体基板（基板）上の絶縁体にビア、トレンチなどの微細な凹構造を形成し、その表面に銅などの配線金属を成膜した後、余分な配線金属をCMPなどにより除去して配線を形成するダマシンの手法が用いられている。

## 【0003】

上記の配線方法においては、銅などの配線金属を成膜するに先立って、まず、基板の表面及び凹構造の表面に、銅原子の絶縁体への拡散を防止するTa<sub>2</sub>N、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等のバリア層を形成する。次いで、例えば銅を電解めっきによって成膜する場合には、基板の表面及び凹構造の表面のバリア層の上に、電解めっきにおいて給電層となるシード層を形成する。このシード層は一般的にはPVDやCVDによって形成するが、バリア層への密着性が高いシード層を形成できるPVDが広く使用されている。

## 【0004】

ところで従来、シード層形成については、次のような問題があるとされていた。すなわち、凹構造の幅が大きい場合やアスペクト比が小さい場合には、シード層は凹構造の全面に途切れることなく形成されるが、凹構造の幅が小さくなりアスペクト比が大きくなると、異方性をもつPVDでは凹構造の側壁への付着が減少し、側壁のシード層が薄くなる。更に凹構造の幅がより小さくなったりアスペクト比がより大きくなると、凹構造の開口部に堆積するシード層が開口部にオーバーハングするようになり、開口の面積が小さくなってしまうという問題があった。

## 【0005】

このようなシード層をもつ基板では、その凹構造を電解めっきによって埋めようとしても、凹構造の内部が埋まる前に開口部が閉塞してしまい、凹構造の内部



にボイドが残るようになる。

#### 【0006】

そこで、開口の面積を確保するためにシード層を薄くすることが考えられるが、シード層を薄くすると、側壁のシード層は更に薄くなり、ついには不連続となったり、部分的に極めて抵抗の大きなものになってしまうという別の問題が生じる。そして、このような不連続なシード層に電解めっきを行うと、シード層の不連続部分で壁面に接してボイドが発生してしまうことになる。

#### 【0007】

以上の理由から、幅が小さく、アスペクト比が大きい凹構造を有する基板では、開口部の閉塞によるボイド発生と、シード層の不連続によるボイド発生を共に回避しつつ、密着性が良い電解めっきを進める事が必要となる。

#### 【0008】

ところで、上記した課題を解決するための技術としては、凹構造内の不完全な超薄シード層を、銅イオンを錯体化しためっき液を用い、コンフォーマルなめっきを行うことにより補強して給電層とし、続く電解めっきにより凹構造を埋め込む技術が開示されている。（特許文献1および非特許文献1参照）。

#### 【0009】

また、同様にシード層を無電解めっきを用いて補強する技術も開示されている（特許文献2、特許文献3、特許文献4および非特許文献2参照）。

#### 【0010】

しかし、これらのコンフォーマルなめっきを用いたシード層補強は、補強金属のバリア層への密着性が不十分なものであれば、めっき直後には凹構造内の全面に配線が形成されているように見えても、使用により発生するマイグレーションなどの問題は解決されたとはいえない。これが、上記技術が、半導体製造において実用に到っていない理由である。

#### 【0011】

一方、シード層を用いずにバリア層上に直接銅をめっきする方法も開発されているが、使用するバリア層の材料に制限があり、また信頼性の上でもまだ十分とは言えない状態である。

**【0012】**

更に、最近では凹構造も幅の細いものと幅がこれより広いものが混在している基板もあり、このような場合でも、幅が狭く、アスペクト比が大きい凹構造中にボイド等を発生させず、バリア層への密着を高めることが求められている。

**【0013】****【特許文献1】**

USP 6,197,181

**【特許文献2】**

特開平6-349952号

**【特許文献3】**

特開平7-193214号

**【特許文献4】**

USP 5,913,147

**【非特許文献1】**

IEEE2001、第33～34頁および第277～279頁

**【非特許文献2】**

IEEE2001、第30～32頁および第33～34頁

**【0014】****【発明が解決しようとする課題】**

従って本発明は、幅の細い凹構造と幅がこれより広い凹構造が混在している基板において、幅が広くアスペクト比が小さい凹構造はもとより、幅が小さく、アスペクト比が大きい幅の細い凹構造にもボイドを発生させることなく、シード層への密着性を高めた銅等の金属皮膜を高いスループットで形成する方法の提供をその課題とするものである。

**【0015】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、最近のPVD技術の進歩や、アトミックレイヤーでポジションなどの技術開発により、幅の小さい高アスペクト比の凹構造においても完全なシード層形成が可能となりつつある現状において、これを前提に、上記課題を解決

すべく鋭意研究を行った結果、幅の細い凹構造に対するめっき条件と、幅の広い凹構造に対するめっき条件を適宜変えることにより、凹構造中のめっきの密着性が著しく高まることを見だし、本発明を完成した。

#### 【0016】

すなわち本発明は、相対的に幅の細い凹構造と、相対的に幅の広い凹構造を有する半導体基板において、まず、第一のめっき条件により前記相対的に幅の細い凹構造が金属により充填されるようめっきを行い、次いで第二めっき条件で前記相対的に広い凹構造が選択的に金属で充填されるようめっきを行うことを特徴とする半導体基板のめっき方法である。

#### 【0017】

また本発明は、第一のめっき条件が、相対的にボトムアップ性の高いめっき条件であり、第二のめっき条件が相対的にレベリング性の高いめっき条件である上記記載の半導体基板のめっき方法である。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のめっき方法の対象となる半導体基板は、幅が相対的に細い凹構造と幅がこれより相対的に広い凹構造が混在している基板である。この基板における幅が相対的に細い凹構造としては、その幅が $0.2\mu\text{m}$ 未満のものである。このような幅の凹構造のアスペクト比（AR）は、4以上のものであることが多い。一方、相対的に幅の広い凹構造は、その幅 $0.2\mu\text{m}$ 以上のものであり、そのARは4未満である。

#### 【0019】

上記半導体基板上に本発明方法によりめっきするにあたっては、まず、凹構造のあるめっき面全体に常法に従ってTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、Ta等のバリア層を形成し、次いで、PVDやCVD等を用い、シード層を形成する。このシード層の形成にあたっては、バリア層への密着性が高いシード層を形成できることから、PVDが好ましく使用され、特に側壁へのシード層の形成が優れている点から、セルフイオナイズド・スputタリング（Self-ionized Sputtering; SIS）法や、セルフイオナイズド・プラズマ・スputタリング（Self-ionized Plasma Sputteri

ng; SPS) 法等の方法を採用することが好ましい。

#### 【0020】

このようにしてシード層が形成された半導体基板は本発明のめっき方法に付される。本発明のめっき方法は、基本的には、相対的に幅の細い凹構造が金属により充填されるための第一のめっき条件と、その後に相対的に広い凹構造が選択的に金属で充填される第二のめっき条件により行われるが、例えば、第二のめっき条件は、ある程度の範囲で変更してもかまわない。

#### 【0021】

上記の第一のめっき条件は、相対的にボトムアップ性の高いめっき条件であり、第二のめっき条件は相対的にレベリング性の高いめっき条件である。ここで、「相対的」と記載する理由は、第一のめっき条件であってもある程度のレベリング性が認められ、また、第二のめっき条件でもある程度のボトムアップ性が認められるが、それぞれを対比したときに、第一のめっき条件の方がボトムアップ性が高く、第二のめっき条件の方がレベリング性が高いからである。

#### 【0022】

このような、ボトムアップ性の高い第一のめっき条件と、レベリング性が高い第二のめっき条件を達成するための方法としては、いくつかの方法があるが、その例を挙げれば次の通りである。

#### 【0023】

- (1) めっき時の陰極電流密度（以下、「電流密度」という）を変えることにより、第一のめっき条件と第二のめっき条件を変える方法：
- (2) めっき時に用いるめっき液の添加剤を変えることにより、第一のめっき条件と第二のめっき条件を変える方法：
- (3) めっき時に用いるめっき液組成を変えることにより、第一のめっき条件と第二のめっき条件を変える方法：
- (4) めっき時の被めっき部とめっき液の相対速度を変えることにより、第一のめっき条件と第二のめっき条件を変える方法：

#### 【0024】

まず、上記(1)の方法は、第一のめっき条件における電流密度を第二のめっ

き条件における電流密度より低くするものである。この場合、めっき液としてボトムアップ性の高い添加剤を多めに含むめっき液を用いることが好ましい。また、めっき時の電流密度を低くすることにより添加剤のボトムアップ性をより効果的に発現させることができる。なお、どの程度電流密度を低くすることによりボトムアップ性が向上するかは、実験等により決められるが、例えば、標準的な硫酸銅めっき液を用いた場合、ボトムアップ性を要求される第一のめっき条件の電流密度は、 $0.1 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$ 程度であり、レベリング性が要求される第二のめっき条件における電流密度は、 $2 \sim 7 \text{ A/dm}^2$ 程度である。このように、第二のめっき条件の電流密度を第一のめっき条件の電流密度より大きくすることにより、レベリング性を向上させると共に、第二のめっき条件でのめっき速度を第一のめっき条件でのめっき速度より大きくし、時間を要する広い凹構造の充填を短時間で行うことが可能となる。

#### 【0025】

なお、第一のめっき条件によって相対的に細い凹構造を充填した後、図2 (a) のように短時間の逆電解を行い、細い凹構造の表面にオーバープレーティングしためっき膜をエッチングし、オーバープレーティング部の添加剤を除去しても良い。この場合の逆電解時間は、 $1 \sim 10$ 秒であり、より好ましくは $1 \sim 4$ 秒である。

#### 【0026】

上記図2 (a) では、第一のめっき条件での電流密度と、第二のめっき条件での電流密度を不連続的に変化させているが、例えば、図2 (b) のように、第一のめっき条件から第二のめっき条件へ電流密度をなめらかに漸増するよう変化させても良いし、あるいは図2 (c) のように、直線的に漸増するよう変化させても良い。

#### 【0027】

また、上記(2)の方法は、第一のめっき液に相対的にボトムアップ性の高い添加剤を使用し、第二のめっき液に相対的にレベリング性の高いものを使用するものである。例えば、硫酸銅めっき液の場合、一般にサプレッサー（析出抑制剤；コンフォーマルになる）、アクセラレーター（ボトムアップ性を高める）およ

びレベラーが使用されるから、第一のめっき液にアクセラレーターと呼ばれる成分を多めに配合した添加剤を用い、第二のめっき液にレベラーと呼ばれる成分を多めに配合した添加剤を用いれば良い。

#### 【0028】

なお、サプレッサーとなる成分、アクセラレーターとなる成分およびレベラーとなる成分は、それぞれ良く知られているが、その代表例を挙げれば、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、その重合体、酸化エチレン等の高分子界面活性剤等がサプレッサー成分、4,4-ジチオビスブタンスルホン酸、3,3-ジチオビスプロパンスルホン酸等のジチオビス-アルカン-スルホン酸またはその塩などの硫黄系有機化合物等がアクセラレーター成分、サフラニン、チオフラビン、Dye 300、Cy 5等の有機染料化合物等がレベラー成分である。また、この方法の実施には、添加剤の異なる二つのめっき液を利用しても良いし、第一のめっき条件から第二のめっき条件に移る際にレベラー成分を追加する方法によっても良い。

#### 【0029】

また、第一のめっき液にアクセラレーターと呼ばれる成分を多めに配合した添加剤を用いたか否かは、銅めっき皮膜中のイオウの濃度に反映される。例えば、アクセラレーターを多めに配合した添加剤を用いて硫酸銅めっきを行った場合、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ の厚みの銅皮膜中の $0.5\ \mu\text{m}$ の点において、イオウ原子が、 $1 \times 10^{18}\text{atom}/\text{cm}^3$ 以上となるのが普通である。これに対し、アクセラレーターを多めに配合しない添加剤を用いた場合は、同じ条件の銅皮膜中の $0.5\ \mu\text{m}$ のイオウ原子が、 $1 \times 10^{18}\text{atom}/\text{cm}^3$ 以上になることはない。

#### 【0030】

更に、上記(3)の方法は、第一のめっき液として、金属イオン濃度およびアニオン濃度の高いものを用い、第二のめっき液としてこれらの濃度の低いものを使用する方法である。たとえば、硫酸銅めっき液の場合、金属イオンが銅イオンであり、アニオンが硫酸イオンであるが、これら濃度が高い液を用いればボトムアップ性が高くなり、これら濃度が低い液を用いればレベリング性が高くなる。この方法の実施に当たっては、濃度の高い第一のめっき液と濃度の低い第二のめ

つき液を用意し、これらを利用すればよい。

#### 【0031】

最後の(4)の方法は、めっき時の被めっき部とめっき液の相対速度の変化により、ボトムアップ性とレベリング性を調整するものである。このめっき液の相対速度は、例えばスピンめっきの場合、基板の回転速度や、めっき液の噴流速度により定まる。基板の回転速度(基板に対して水平方向の速度)が速いと、ボトムアップ性が向上し、レベリング性は低下する。また、噴流速度(基板に対して垂直方向の速度)が速いと、ボトムアップ性が向上し、レベリング性が低下する。従って、これらの性質を利用することにより、ボトムアップ性とレベリング性を調整することができる。

#### 【0032】

本発明方法では、上記方法を単独で使用しても良いが、これらを組み合わせても良く、これにより、より好適なボトムアップ性やレベリング性を得ることができる。

#### 【0033】

なお、酸性のめっき液を用いる場合には、基板をめっき液に接触させる際に次のような方法を取ることが望ましい。すなわち、基板表面に形成されたシード層の表面には、空気との接触によって酸化膜が形成されることがある。この酸化膜は酸性めっき液と接触すると溶解する場合があります、シード層の表面はエッチングされ、薄いシード層は、極端な場合にはなくなってしまう、バリア層が露出することもある。

#### 【0034】

このため、基板をめっき液に接触させる前に、基板とめっき液に接触したアノード電極との間にめっき電圧を印加しておき、基板がめっき液に接触したときからシード層表面の酸化膜の還元又はめっき成膜が開始されるようにすることが好ましい。この方法は一般にはホットエントリーなどと呼ばれている。

#### 【0035】

このようなホットエントリーの場合、接液時には、最初は基板の一部が接触し、次第に接触面積が増加して、基板の被めっき面全体が接触するようになるため

、接触面積の変化に伴い、系の電気抵抗が大きく変化する。このためホットエントリーにおいては電圧を所定の値に制御する電圧制御を用いることが多く行われている。ホットエントリーを電流制御で行う場合には、電圧リミッターを利かせて設定以上の電圧が印加されないようにしておくことが必要である。

#### 【0036】

ホットエントリー時の電圧を大きく設定すると、最初に接液した部分と最後に接液した部分でめっき膜厚の不均一を生じるため、接液が完了するまではシード層の溶解を防止できる出来るだけ小さい電圧を用いることが好ましい。

#### 【0037】

また、ホットエントリー終了後、最初のめっき条件によるめっきを継続して行う場合には、電圧制御から電流制御に切り替えても良いが、そのまま電圧制御としても良い。特にシード層が薄い場合には初期のシード抵抗の大きい状態からシード層上への配線金属の堆積によって抵抗が減少した状態への移行において、抵抗値に見合った適切な電流を印加することが可能となる。勿論、第一のめっき条件のめっき、第二のめっき条件のめっきにおいても電圧制御を用いることも可能である。第一のめっき条件と第二のめっき条件において電流密度を変化させる場合に、電圧制御においてもそれに見合うように電圧を変化させることにより、電流制御と同様に、低電流密度による第一のめっき条件、高電流密度による第二のめっき条件を実現できる。

#### 【0038】

以上説明した本発明方法は、一般の半導体基板のめっき装置を用いて実施できることはもちろんであるが、より好ましい方法としては、図1に示すような含浸めっき装置を用いる含浸めっき方法が挙げられる。

#### 【0039】

図1は、含浸めっき装置の電極ヘッドおよび基板保持部を概略的に示す断面図である。図中、26は揺動アーム、36は基板保持部、88はカソード電極、90はシール材、92はボールベアリング、94はハウジング、94aは内方突出部、94bはめっき液排出口、96はスペーサ、98はアノード電極、100は中空のめっき液室、102はめっき液供給管、104はめっき液導入管、104



a はめっき液導入口、106 はめっき液排出管、110 は高抵抗構造体、110 a はフランジ部、112 は細管、114 はめっき電源、124 は保持部、132 は上下動モーター、134 はボールねじ、W はウェハを示す。

#### 【0040】

含浸めっき装置の電極ヘッドは、揺動アーム 26 の自由端にボールベアリング 92 を介して連結したハウジング 94 と、このハウジング 94 の下端開口部を塞ぐように配置された高抵抗構造体 110 とを有している。すなわち、このハウジング 94 の下部には、内方に突出した内方突出部 94 a が、高抵抗構造体 110 の上部にはフランジ部 110 a がそれぞれ設けられ、このフランジ部 110 a を内方突出部 94 a に引っ掛け、更にスペーサ 96 を介装することで、ハウジング 94 に高抵抗構造体 110 が保持されている。これによって、ハウジング 94 の内部に中空のめっき液室 100 が区画形成されている。

#### 【0041】

この高抵抗構造体 110 は、アルミナ、SiC、ムライト、ジルコニア、チタニア、コージライト等の多孔質セラミックスまたはポリプロピレンやポリエチレンの焼結体等の硬質多孔質体、あるいはこれらの複合体、更には織布や不織布で構成される。例えば、アルミナ系セラミックスにあつては、ポア径 30～200  $\mu\text{m}$ 、SiC にあつては、ポア径 30  $\mu\text{m}$  以下、気孔率 20～95%、厚み 1～20 mm、好ましくは 5～20 mm、更に好ましくは 8～15 mm 程度のものが使用される。この例では、例えば気孔率 30%、平均ポア径 100  $\mu\text{m}$  でアルミナ製の多孔質セラミックス板から構成されている。そして、この内部にめっき液を含有させることで、つまり多孔質セラミックス板自体は絶縁体であるが、この内部にめっき液を複雑に入り込ませ、厚さ方向にかなり長い経路を辿らせることで、めっき液の電気伝導率より小さい電気伝導率を有するように構成されている。

#### 【0042】

このように高抵抗構造体 110 をめっき液室 100 内に配置し、この高抵抗構造体 110 によって大きな抵抗を発生させることで、シード層の抵抗の影響を無視できる程度となし、基板 W の表面の電気抵抗による電流密度の面内差を小さく

して、めっき膜の面内均一性を向上させることができる。

#### 【0043】

前記めっき液室100内には、アノード電極98が、この上方に配置しためっき液導入管104の下面に取付けられて配置されている。そして、このめっき液導入管104には、めっき液導入口104aが設けられ、このめっき液導入口104aにめっき液供給設備（図示せず）から延びるめっき液供給管102が接続され、更に、ハウジング94の上面に設けられためっき液排出口94bにめっき液室100に連通するめっき液排出管106が接続されている。

#### 【0044】

めっき液導入管104は、被めっき面に均一にめっき液を供給できるように、マニホールド構造が採用されている。即ち、その長手方向に沿った所定の位置に、この内部に連通する多数の細管112を連結している。そして、アノード電極98及び高抵抗構造体110のこの細管112に対応する位置には細孔が設けられ、細管112は、これらの細孔内を下方に延びて、高抵抗構造体110の下面ないし該下面付近に達するように構成されている。

#### 【0045】

これにより、めっき液供給管102からめっき液導入管104に導入されためっき液は、細管112を通過して高抵抗構造体110の下方に達し、この高抵抗構造体110の内部を通過してめっき液室100内を満たしてアノード電極98をめっき液中に浸漬させ、めっき液排出管106を吸引することで、めっき液排出管106から排出されるようになっている。

#### 【0046】

上記含浸めっき装置に使用するアノード電極98は、スライムの生成を抑制するため、含有量が0.03～0.05%のリンを含む銅（含リン銅）で構成されているが、不溶解のものを使用してもよい。

#### 【0047】

また、カソード電極88はめっき電源114の陽極に、アノード電極98はめっき電源114の陰極にそれぞれ電氣的に接続されるのであるが、このめっき電源114は、流れる電流の向きを任意に変更できるようになっている。

## 【0048】

更に、ボールベアリング92は、保持部124を介して揺動アーム26に吊下げ保持されている。また、揺動アーム26は、サーボモータからなる上下動モータ132とボールねじ134を介して上下動するように構成されている。この上下機構は空気圧アクチュエータであってもよい。

## 【0049】

そして、電解めっきを行うときには、基板保持部36で保持した基板Wと高抵抗構造体110との隙間が、例えば0.1～3mm程度となるまで電極ヘッドを下降させ、この状態で、めっき液供給管102からめっき液（めっき液）を供給して、高抵抗構造体110にめっき液を含ませながら、基板Wの上面（被めっき面）からめっき液室100の内部をめっき液で満たす。これによって、基板Wの被めっき面にめっきを施せば良い。

## 【0050】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制約されるものではない。

## 【0051】

なお、本実施例においては、基本組成として硫酸銅を硫酸銅5水和物として150～250g/l、硫酸を20～100g/l、塩素を20～90mg/l含有するめっき液を用い、添加剤としては、電析反応を抑制する高分子界面活性剤として分子量20,000のPEG（ポリエチレングリコール）を0.05～20mg/l、電着速度を促進する硫黄系飽和有機化合物として3,3-ジチオビスプロパンスルホン酸ナトリウムを1～20mg/l、銅めっきのレベリングを制御する有機染料化合物としてサフラニンを1～20mg/lの範囲で使用した。

## 【0052】

## 実施例 1

めっき時の電流密度の変更：

(1) まず、最初に予備実験として、硫黄系有機化合物の濃度と有機染料化合物の濃度を振った実験を行ない、微細配線パターン凹部内にボイドが発生するかど

うか確認した。また発生するハンプ高さも確認した。実験に用いたパターンウェーハは、熱酸化膜に  $\phi 0.16 \mu\text{m}$  径で深さ  $0.8 \mu\text{m}$  のビアパターンと  $\phi 0.3 \mu\text{m}$  径で深さ  $0.8 \mu\text{m}$  のビアパターンがエッチングされているものを用いた。また、ウェーハ上には、バリア膜として TaN が  $10 \sim 40 \text{ nm}$ 、シード膜は SIS 法により  $60 \sim 150 \text{ nm}$  の厚みで設けた。また、めっき時の電流値は  $0.1 \text{ A/dm}^2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$  の範囲とし、ボイドの有無は、めっき後の断面を SEM で確認した。

#### 【0053】

後記表 1 に実験の結果をまとめたが、 $\phi 0.16 \mu\text{m}$  のパターンでは硫黄系有機化合物濃度が高く、有機染料化合物濃度が小さい場合のみビアパターン内のボイドフリーである。また、硫黄系有機化合物濃度  $20 \text{ mg/l}$ 、有機染料化合物  $5 \text{ mg/l}$  のめっき液では、 $0.1 \text{ A/dm}^2 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$  の範囲でボイドが見られず、 $0.1 \text{ A/dm}^2$  以下の電流値ではボトムボイドが見られ、 $1.5 \text{ A/dm}^2$  を超える電流値では、トップボイドが発生した。 $0.1 \text{ A/dm}^2 \sim 1.5 \text{ A/dm}^2$  の電流値では、ボトムアップ性がよく、ピンチオフも抑えられている。これらのことから、ボトムアップ性は、両添加剤濃度比に依存し、適正な電流条件があることを意味する。 $\phi 0.3 \mu\text{m}$  のパターンではボイドは発生していなかった。

#### 【0054】

【表 1】

| 有機染料化合物量<br>(mg/l) | 硫黄系有機化合物量(mg/l) |     |     |
|--------------------|-----------------|-----|-----|
|                    | 5               | 10  | 20  |
|                    | 5               | ×/○ | ○/○ |
|                    | 10              | ×/○ | ○/○ |
|                    | 20              | ×/○ | ×/○ |

$\phi 0.16 \mu\text{m} / \phi 0.3 \mu\text{m}$   
 ○ボイドフリー      ×ボイド発生

## 【0055】

(2) 次に、パターンウェーハとして熱酸化膜  $1.0 \mu\text{m}$  に  $L/S$  (ラインアンドスペース; 溝幅/溝間隔) =  $0.18 \mu\text{m} / 0.18 \mu\text{m}$  及び  $L/S = 0.3 \mu\text{m} / 0.3 \mu\text{m}$  の溝パターンをエッチングし、その上にバリア/シード膜を形成させたものを用い、めっきにより生じるハンプの高さを確認した。めっきにおける電流値は  $1.0 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、めっき時間は 280 秒で、ベタ膜相当で  $1 \mu\text{m}$  相当の厚さのめっきを行なった。表 2 にその結果をまとめるが、硫黄系有機物濃度が低く、有機染料化合物濃度が高い場合にハンプ高さが小さいことがわかった。

## 【0056】

【表 2】

| 有機染料化合物量<br>(mg/l) | 硫黄系有機化合物量(mg/l) |       |       |        |
|--------------------|-----------------|-------|-------|--------|
|                    | 5               | 10    | 20    |        |
|                    | 5               | 30／10 | 80／30 | 120／50 |
|                    | 10              | 20／0  | 60／20 | 100／40 |
|                    | 20              | 10／0  | 30／10 | 70／20  |

LS:0.18  $\mu$ m / LS:0.3  $\mu$ m

【式 1】

Humpの高さの割合(=b/a  $\times$  100 %)

a、bは、図4を参照。

【0057】

(3) 以上の(1)および(2)の予備試験を元に、実際のパターンウェーハでめっき実験を実施した。実験は、200mmウェーハ用カップ式のめっき装置を用い、パターンウェーハのめっき条件出しを行なった。パターンウェーハには0.2  $\mu$ m以下の幅の微細パターンとそれ以外のパターンが混在する。パターンの深さは0.2～1.0  $\mu$ mである。パターンウェーハ上にはTaNのバリア膜が10～40nm、SIS法のシード膜が60～150nmの厚みで形成されている。

【0058】

使用めっき液としては、硫黄系有機化合物濃度が20mg/lと高く、有機染料化合物濃度が5mg/lと低い濃度のものを使用する。めっき液の流量は5～25l/min、めっき温度は20～30℃、ウェーハ回転数10～250rpmである。電流条件は、図2(a)に示すようなめっきの電流レシピにより、第

1ステップとして、微細なパターンをボイドのないように埋め込む条件で行い、第2ステップでは、スループットの高い条件、めっきの面内均一性の良い条件でおこなった。

#### 【0059】

具体的には、第1ステップの初期電流値が $1.0\text{ A/dm}^2$ 相当で25～50秒間めっきを行ない、 $2.0\text{ A/dm}^2$ で0.5～5秒間逆電解を行ない表面の添加剤を除去した後、第2ステップとして電流値が $2\sim7\text{ A/dm}^2$ で微細配線以外のパターンにめっきを行ない、最終的にめっき膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ になるよう実施した。

#### 【0060】

図3に第1ステップ後のめっき断面を示す。この図3のうち、右側は、電流密度が $0.1\text{ A/dm}^2$ 以下の条件では、幅の細い凹構造はシード層が薄いことから電流が極めて低くなり、めっき被膜が析出しずらく、かつ、シード膜がエッチングされるためボトムボイドあるいはサイドボイドが発生しやすくなることを模式的に示すものである。また、左側の図は、電流密度が $1.5\text{ A/dm}^2$ 以上では、ピンチオフ速度がボトムアップ速度より大きくなり、トップボイドが発生しやすくなることを模式的に示すものである。これに対して、中央上側の図は、電流密度が $0.1\text{ A/dm}^2$ ないし $1.5\text{ A/dm}^2$ の範囲では、ボトムボイドやトップボイドが発生しないことを模式的に示し、中央下側の図は、幅の広い凹構造では、抑制剤の影響を受け、コンフォーマルに近い状態でめっき被膜が形成されることを示している。

#### 【0061】

また、図4は第2ステップ後のめっき断面を示す図面である。この図は、配幅とピッチによりハンプ高さが変わることを示すものであり、幅の細い凹構造では、上に示すようにめっき後のハンプが高く、それよりやや幅が広い凹構造では下の左側に示すようにハンプ高さが小さくなり、幅の広い凹構造では、下の右側に示すように凹状にめっきされることを模式的に示している。

#### 【0062】

このように条件の異なる2ステップの電流条件でめっきを行うことにより、微

細パターンの埋め込みができ、かつ、スループットが高く、めっき膜厚の面内均一性のよいめっきが可能となった。

### 【0063】

#### 実施例 2

めっき時の添加成分の変更:

200mmウェーハ用カップ式のめっき装置を用い、めっき液中の硫黄系有機化合物濃度と有機染料化合物濃度が異なる2つのセルを用い、めっきを行なう。

第1ステップのめっきは、めっき液が硫黄系有機化合物の濃度が20mg/lと高く、有機染料化合物濃度が5mg/lと低いものを使用し、実施例1の条件で1.0A/dm<sup>2</sup>相当で25～50秒のめっきを行ない、微細配線部を埋め込む。

### 【0064】

第2ステップのめっきは、めっき液が硫黄系有機化合物の濃度が5mg/lと低く、有機染料化合物濃度が10mg/lと高いものを使用し、電流値が2～5A/dm<sup>2</sup>で微細配線以外パターンのめっきを行ない、最終的にめっき膜厚が1μmになるようにした。2ステップの電流条件でめっきを行うことにより、微細パターンの埋め込みができ、第2ステップのめっきで添加剤濃度が異なることで、平滑性の高いめっきが実現できた。

### 【0065】

#### 【発明の効果】

上記した本発明方法によれば、幅の細い凹部および幅の広い凹部について、それぞれの凹部を埋めるのに適しためっき条件でめっきを行うことができる。

### 【0066】

従って、ボイドのない、密着性の良い銅等の金属皮膜を凹部の中に形成することが可能であり、安定した性能の半導体基板を調製することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法において、好ましく使用される含浸めっき装置の概要を示す断面図である。

【図2】 めっき時の電流レシピを示す図面である。



【図 3】 実施例 1 (3) における第 1 ステップ後のめっき形状を模式的に示したものである。

【図 4】 実施例 1 (3) における第 2 ステップ後のめっき形状を模式的に示したものである。

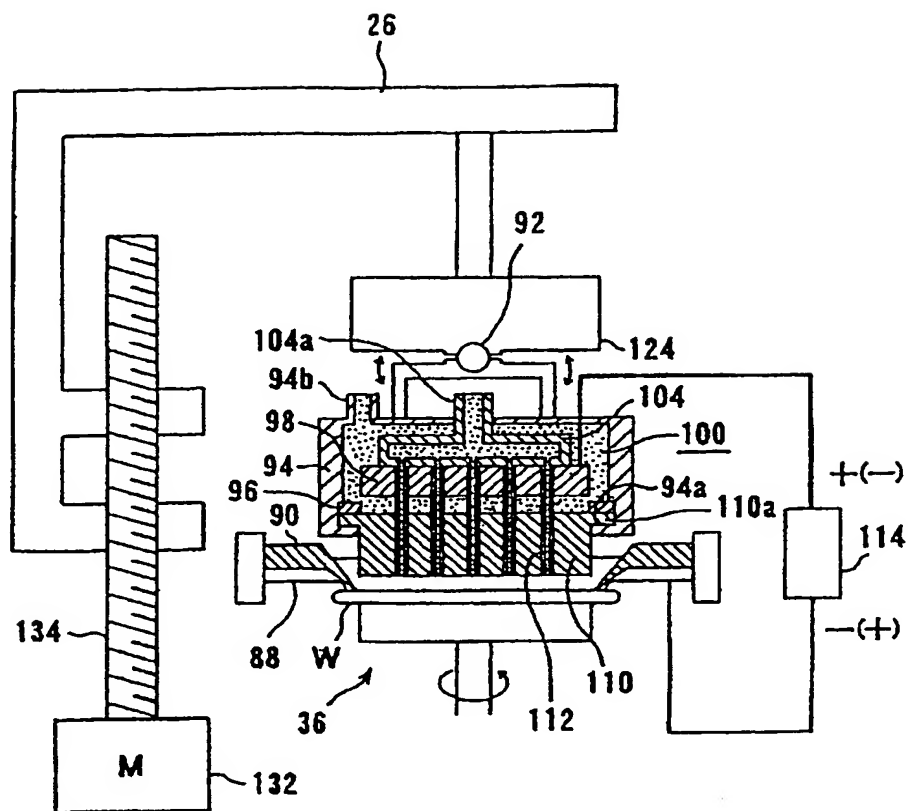
【符号の説明】

- 26 …… 揺動アーム
- 36 …… 基板保持部
- 88 …… カソード電極
- 90 …… シール材
- 92 …… ボールベアリング
- 94 …… ハウジング
  - 94a …… 内方突出部
  - 94b …… めっき液排出口
- 96 …… スペーサ
- 98 …… アノード電極
- 100 …… 中空のめっき液室
- 102 …… めっき液供給管
- 104 …… めっき液導入管
  - 104a …… めっき液導入口
- 106 …… めっき液排出管
- 110 …… 高抵抗構造体
  - 110a …… フランジ部
- 112 …… 細管
- 114 …… めっき電源
- 124 …… 保持部
- 132 …… 上下動モーター
- 134 …… ボールねじ
- W …… ウェハ

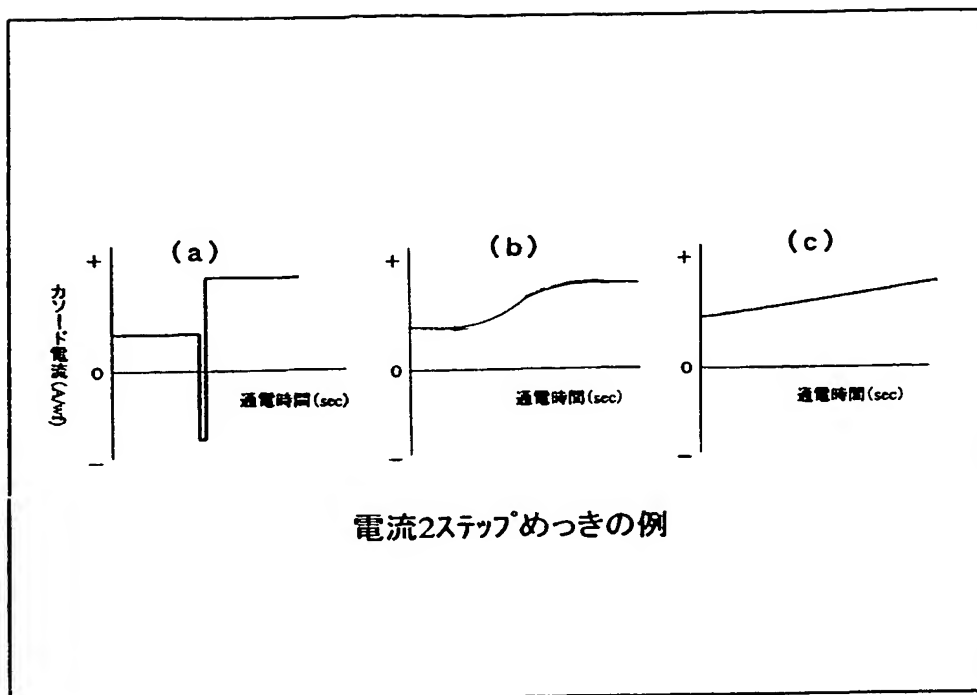
以 上

【書類名】 図面

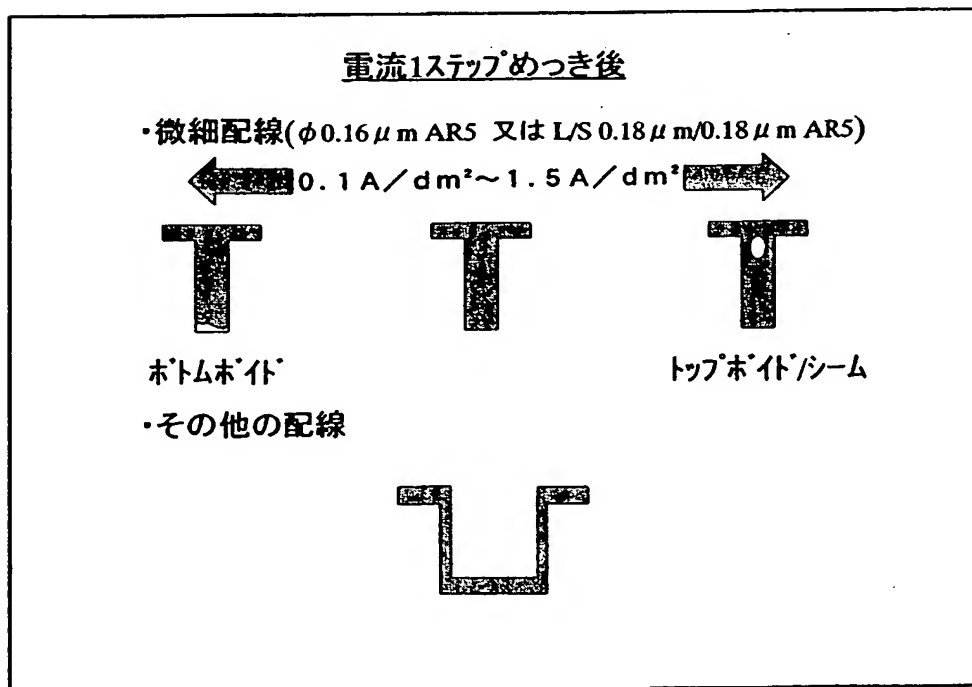
【図 1】



【図 2】

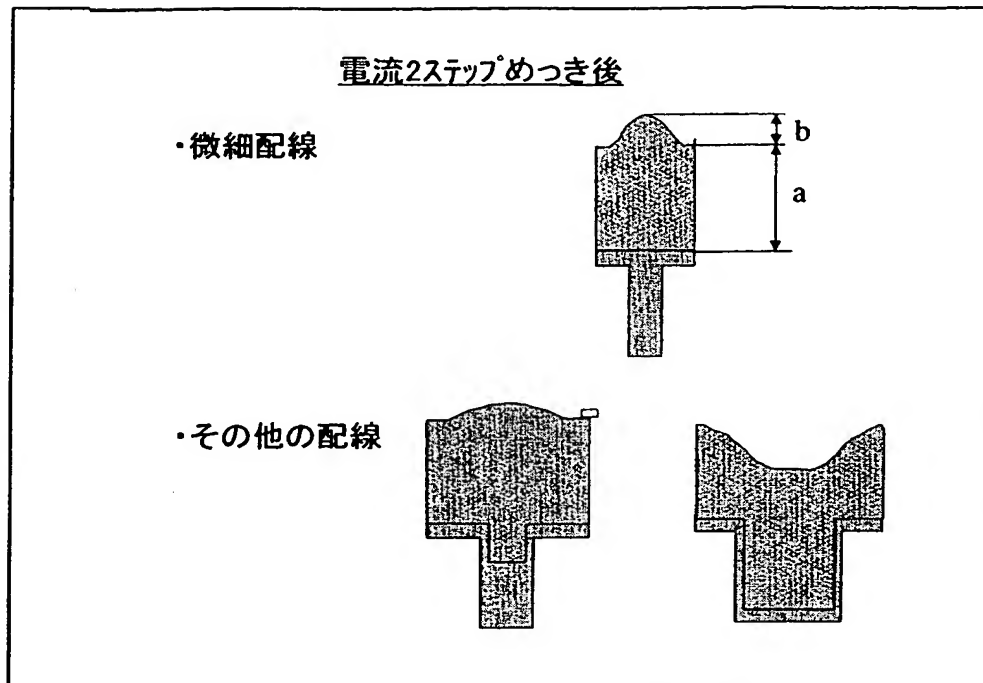


【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 幅の細い凹構造と幅がこれより広い凹構造が混在している基板において、幅が広くアスペクト比が小さい凹構造はもとより、幅が小さく、アスペクト比が大きい幅の細い凹構造にもボイドを発生させることなく、シード層への密着性を高めた銅等の金属皮膜を形成する方法を提供すること。

【解決手段】 相対的に幅の細い凹構造と、相対的に幅の広い凹構造を有する半導体基板において、まず、第一のめっき条件により前記相対的に幅の細い凹構造が金属により充填されるようめっきを行い、次いで第二めっき条件で前記相対的に広い凹構造が金属で充填されるようめっきを行うことを特徴とする半導体基板のめっき方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 1 3 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 2 3 9 ]

|          |                      |
|----------|----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日  |
| [変更理由]   | 新規登録                 |
| 住 所      | 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 |
| 氏 名      | 株式会社荏原製作所            |